

助成番号 0619

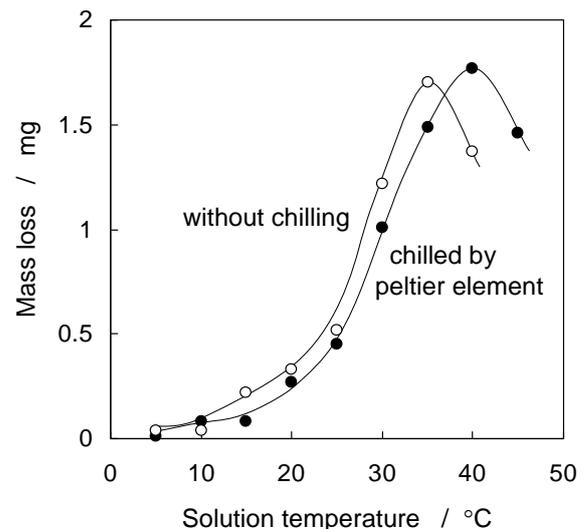
海水環境下におけるアルミニウム合金のエロージョン-コロージョン

矢吹 彰広

広島大学大学院工学研究科

概要 アルミニウム合金は比強度や熱伝導性が高く安価だけでなく、低温で優れた機械的特性を有するため、極低温で運転される空気分離装置、エチレンプラント、液化ガスプラント、ガス気化プラントなどの熱交換器に用いられている。空気分離装置などは、使用する流体は比較的クリーンであり腐食による被害は問題になっていない。ガス気化プラントでは、環境や規模に応じて熱源として空気、温水、海水などが使用されている。特に沿岸に設置されている大規模ガス気化プラントでは温水式気化器を用いられ、多量に存在する熱源として海水が使用されているため腐食対策が必要となってくる。本研究ではペルチェ素子を用いて試験片を冷却できる試験片冷却型すき間噴流法試験装置を新たに開発し、人工海水中で腐食試験を行った。試験では液温、試験片冷却、液流速を変更して腐食試験および分極曲線の測定を行った。腐食試験では表面観察および浸食分布の測定を行い、不動態皮膜の考察を行い、発生する腐食の種類を決定した。さらに、カソード分極下で液温度を変化させて流動腐食試験を行い、カソード防食の影響を調べた。

試験の結果、以下の知見が得られた。本試験装置におけるペルチェ素子による冷却効果は使用している試験液の温度より5°C低い試験液で腐食挙動と見かけ上、同じ挙動を示した。また、試験片冷却による異常腐食は観察されなかった。試験液の温度が低くなると、試験片の腐食量は小さくなった(右図)。これは低い温度では優れた不動態皮膜が形成されるためである。30°Cの海水流動下では、流速が高くなるにつれてアルミニウム合金の腐食速度は増加し、皮膜の剥離速度が確認された。従って、30°Cで生じる腐食はエロージョン-コロージョンである。液の温度が低下すると、腐食速度は急激に低下し、腐食量は流動の影響を受けない。試験片を-1,000 mVにカソード分極させて流動腐食試験を行った場合、液温が25°C以下では腐食が加速される。これはカソード分極によって不動態皮膜が形成されないためである。



1. 研究目的

アルミニウム合金は比強度や熱伝導性が高く安価だけでなく、低温で優れた機械的特性を有するため、極低温で運転される空気分離装置、エチレンプラント、液化ガスプラント、ガス気化プラントなどの熱交換器に用いられている。空気分離装置などは、使用する流体は比較的クリーンであり腐食による被害は問題になっていない。ガス気化プラントでは、環境や規模に応じて熱源として空気、温水、海水などが使用されている。特に沿岸に設置されている

大規模ガス気化プラントでは温水式気化器を用いられ、多量に存在する熱源として海水が使用されているため腐食対策が必要となってくる。

一般にアルミニウム合金の表面には不動態皮膜が形成するため、それが素地と環境とを遮断し、腐食を防止する。海水環境下では耐海水性に優れる Al-Mg 系合金が用いられるが、海水中の塩化物イオンにより皮膜の破壊が生じ、材料の腐食が進行する。腐食の形態については液が停滞する場所やよどむ場所では孔食が、液流速が高い場合

にはせん断力や乱れによってエロージョン-コロージョンが生じる¹⁾。アルミニウム合金の表面に形成される皮膜については、合金の成分や環境因子が大きく関わってくる。特に温度に対しては特に敏感であり、50℃以上ではベーマイトが形成する²⁾。アルミニウムのカソード防食は有効であると報告されているが³⁻⁸⁾、電解によって陰極にアルカリが生成する場合にはカソード腐食が生じることが報告されている⁹⁾。

本研究ではガス化プラントで海水が使用される温水気化器の腐食について検討する。この熱交換器の特徴は材料表面が凝固点近くまで冷却されること、および海水が高流速で材料表面を流れることである。これより、熱交換器で生じる腐食については以下のことが予測される。

- (1) 低温では保護性皮膜が生じにくいいため、腐食が生じるかもしれない。
- (2) 熱伝導によって材料内部に温度分布が生じ、異常腐食が生じるかもしれない。
- (3) 液流動によって、腐食が加速されるかもしれない。
- (4) カソード防食によって腐食が生じるかもしれない。

これらのことを確認するために、本研究ではペルチェ素子を用いて試験片を冷却できる試験片冷却型すき間噴流法試験装置を新たに開発し、人工海水中で腐食試験を行った。試験では液温、試験片冷却、液流速を変更して腐食試験および分極曲線の測定を行った。腐食試験では表面観察および浸食分布の測定を行い、不動態皮膜の考察を行い、発生する腐食の種類を決定した。さらに、カソード分極下で液温度を変化させて流動腐食試験を行い、カソード防食の影響を調べた。

2. 研究方法

2.1 試験装置

Fig. 1 にペルチェ素子を用いた試験片冷却型すき間噴流法試験装置の概略図を示す。外径 16 mm、ノズル孔径 1.6 mm のノズルから試験溶液を試験片表面に向かって噴射し、ノズルと試験片表面とのすき間を満たして放射状に流す場合には激しい乱れが発生し、“エロージョン-コロージョン”を再現することができる¹⁾。試験片の冷却にはペルチェ素子(STS 社サーモモジュール, T151-60-127S)を用いた。ペルチェ素子の冷却面に試験片を設置し、放熱側にアルミニウム製の水冷式冷却ブロックを設置した。ペルチェ素子と試験片、冷却ブロックの間にはシリコングリスを塗布した。試験片表面の温度を予測するために、ペル

チェ素子の冷却面温度を熱電対でモニタリングした。

試験材料としてアルミニウム合金(A5083)を用いた。化学組成を Table 1 に示す。試験片の大きさは直径 φ16 mm、厚さ 5 mm である。試験前にエメリー紙で#2000 まで湿式研磨し、アセトン中で超音波洗浄を行い、脱脂した。試験溶液には人工海水(金属腐食試験用アクアマリン、八州薬品株式会社製)を用い、ヒータおよび冷却装置を用いて、5~45℃に設定した。また、溶存酸素濃度を一定に保つために、空気飽和を行った。試験溶液の流量は 0.05~0.6 L/min(ノズル出口での流速は 0.4~5 m/s となる)に設定した。試験時間は 20 h とした。

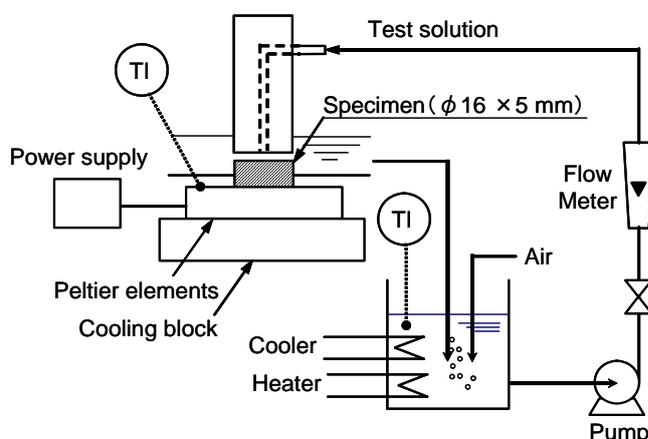


Fig. 1 A jet-in-slit testing apparatus for a specimen chilled with a peltier element.

Table 1 Chemical composition of aluminum alloy 5083 (mass%).

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Base	0.10	0.25	0.02	0.87	4.51	0.08	0.01	0.02	

2.2 腐食の評価

腐食の評価には、腐食試験前後の質量の測定から求めた質量損失を用いた。また、触針式表面粗さ計(針先端半径 5 μm)を用いて試験前後の試験片断面形状の測定を行い、局所的な浸食分布を評価した。腐食試験後に試験片表面の観察を行った。

2.3 分極曲線の測定

液流動下における分極曲線の測定を行った。対極に白金電極、参照電極として銀塩化銀電極を用いた。試験片を流動試験装置にセットし、1 時間以上放置し、自然電位が安定した後に、ポテンシオスタットを用いて、走引速度

は 20 mV/min で、カソード分極曲線、アノード分極曲線を別々に測定した。測定データは GPIB を介してコンピュータに取り込んだ。低電位分極下の腐食試験はこの装置を用いて行った。

3. 試験結果と考察

3.1 試験装置の冷却能力

ペルチェ素子の冷却能力について検定を行った。ペルチェ素子上に試験片を設置しないで、素子に電流を流した場合のペルチェ素子の冷却面温度の経時変化を Fig. 2 に示す。電源投入時から温度は急激に下がりはじめ、約 100 秒後に温度は -28°C に達し、その後一定となった。素子の表面は氷結しているのが観察された。

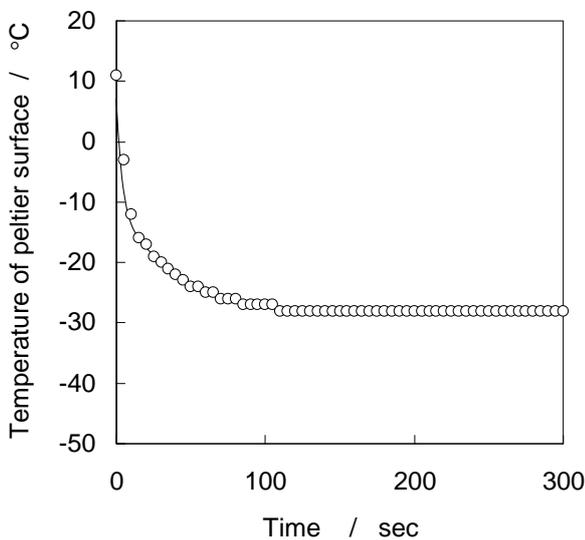


Fig. 2 Temperature of the cooling side of the surface of a peltier element after supplying power. No specimen is installed on the peltier element.

ペルチェ素子上に試験片を設置し、30°Cの試験溶液を流した。Fig. 3に液の流量を変化させた場合のペルチェ素子の表面温度を示す。流量が少ない場合、ペルチェ温度は 0°C 付近であったが、流量を増加させると温度は上昇し、流量が 0.2 L/min 以上ではペルチェ温度は一定となった。流量が低い場合は試験液からの伝熱は少ないため、ペルチェ表面温度は 0°C 近辺になり、流量を増加させると、流体のこの流量以上ではペルチェ素子から流体への伝熱速度は一定であり、試験片表面の温度も一定であると考えられる。これより、液流量を 0.2 L/min 以上を設定することにより試験片冷却時の液流量、すなわち流速の影響のみを調べることができる。

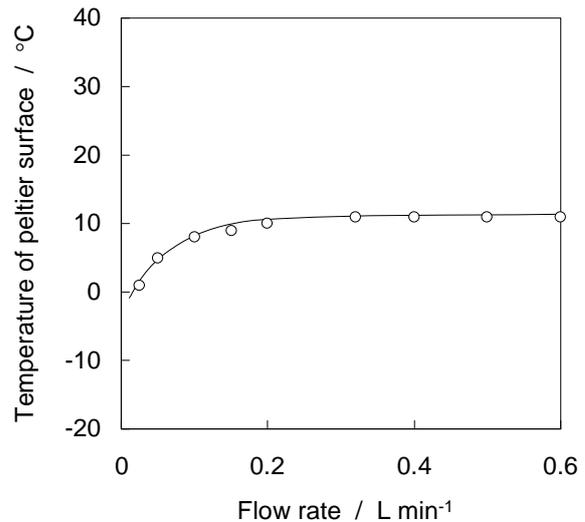


Fig. 3 Temperature of the surface of a peltier element in a flowing solution at 30°C at various flow rates.

3.2 試験片冷却の影響

試験片を冷却した場合(ペルチェオン)としなかった場合(ペルチェオフ)の比較を行った。液温度は試験片冷却の評価において重要な因子であり、まず液温度の影響を調べた。

Fig. 4に液流量を0.32 L/minに設定し、試験片を冷却した場合(ペルチェオン)としなかった場合(ペルチェオフ)で流体温度を変化させたときの試験片の質量損失を示す。20 hで2 mgの質量損失は平均腐食速度で1.6 mm/yに相当する。試験片を冷却しなかった場合、液温度5°Cお

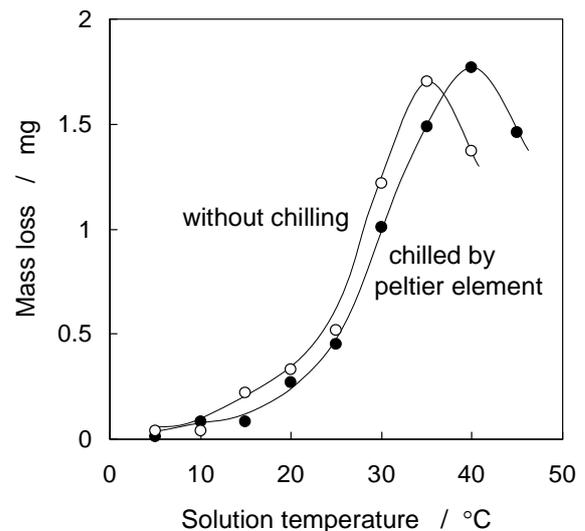


Fig. 4 Relationship between solution temperature and mass loss of a specimen without chilling and chilled by a peltier element under flowing conditions at a flow rate of 0.32 L min⁻¹.

び10°Cで0.1 mg以下であったが、温度の上昇に伴って、質量損失は上昇した。35°Cで最大値を示した後に、質量損失は減少した。最大質量損失は1.6 mgであり、これは1 mm/yを超える。試験片をペルチェ素子で冷却した場合、質量損失のカーブは試験片を冷却しなかった場合と同様な挙動を示したが、損傷のカーブが5°C、高温側に移動した。試験片冷却による異常腐食は観察されなかった。温度の影響をさらに詳しく調べた。

Fig. 5に試験片を冷却しなかった場合、冷却した場合で試験液の温度を10, 20, 30°Cの場合の分極挙動を示す。

測定開始前に、試験片は液流動に置き、1 h以内に試験片の腐食電位が一定になるのを確認した。従って、これらの曲線は定常表面の状態を示している。試験片を冷却しなかった場合、液の温度が低くなると、腐食電位は高くなった(Fig. 5 (a))。これらのアノード分極曲線を見ると、不動態域が確認され、これらの試験片の電流密度は-0.65 Vで急激に上昇した。これは不動態皮膜の破壊によるもので、アノード分極曲線測定後の試験片表面を観察すると多くの孔食が観察された。温度が低くなると、不動態保持電流は小さくなった。これは低温で形成された不動態皮膜は優れた防食特性を有していることを示している。カソード分極曲線には大きな違いは観察されなかった。試験片を冷却した場合の試験片の腐食電位は試験片を冷却していない場合よりも高くなった(Fig. 5 (b))。アノード分極曲線における不動態域は試験片を冷却していない場合と比べると、全体に小さくなった。試験片冷却の効果は

主に不動態皮膜形成のためのアノード反応に影響を及ぼすことが確認された。

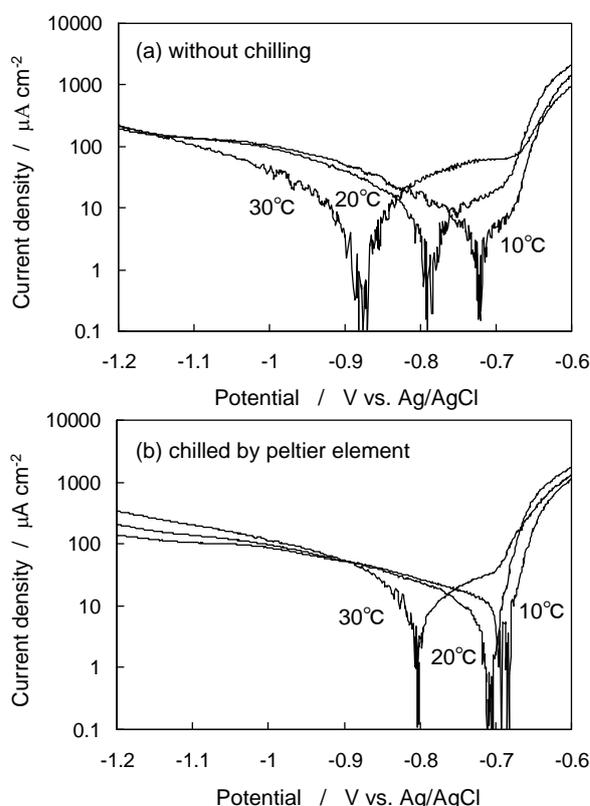


Fig. 5 Polarization curves for a specimen under a flowing solution at a flow rate of 0.32 L min^{-1} at various temperatures; (a) without chilling, (b) chilled by a peltier element.

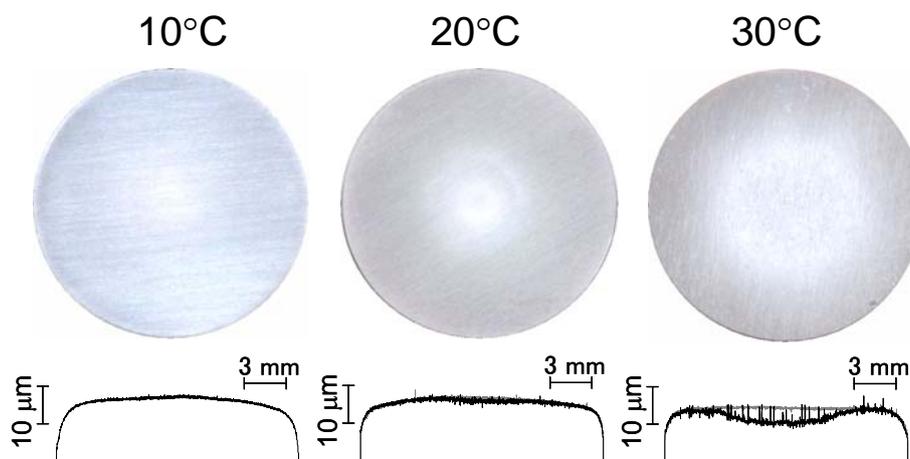


Fig. 6 Surface appearance and cross-sectional profile of a specimen tested without chilling for 20 h at various temperatures at a solution at flow rate of 0.32 L min^{-1} .

3.3 液温度および流速の影響

液温度が10℃、20℃、30℃の場合で試験片を冷却しなかった場合の試験終了後のマクロ写真および浸食断面をFig. 6に示す。流体温度が10℃の場合には試験片表面に研磨すじが残っていて、全体に金属光沢を呈していた。流体温度が20℃になると試験片外周部は灰色になり、試験片中心の試験液が衝突する部分では銀色になった。それに対応して試験片中央の部分はわずかに浸食されていた。これは試験液の衝突によるものである¹⁾。流体温度が30℃では20℃の場合と同様に試験片の外周部は灰色になっていて、中心部の銀色の部分は広がり、浸食深さも深くなっていた。試験片を冷却した場合もほぼ同様の表面状態であり、特異的な挙動は認められなかった。

Fig. 7に試験液温度10、30℃で試験片を冷却した場合の流量と質量損失との関係を示す。液温が30℃の場合、流量の増加に伴って質量損失は増加し、流量が約0.2 L/minで急激に上昇した。これは、試験装置のノズルでの速度1.6 m/sに相当し、皮膜剥離速度である¹⁰⁾。一方、液温が10℃の場合、流量を増加させても質量損失は変化しなかった。表面観察および断面形状を考慮すると、30℃の液流動下では試験片上にエロージョン-コロージョンが生じていることが確認された。10℃で試験された試験片の腐食速度は非常に低く、流れの影響を受けなかった。

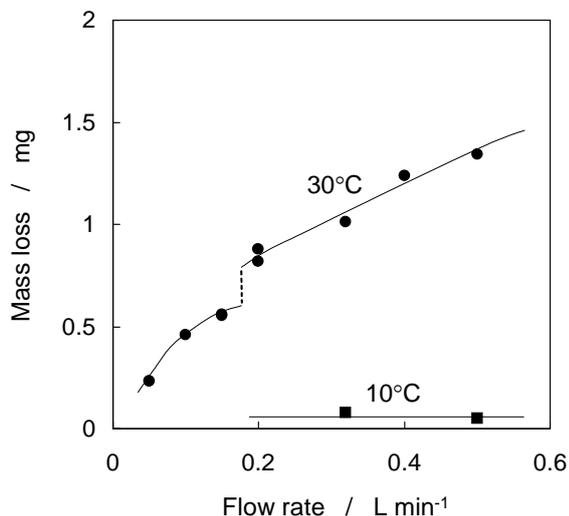


Fig. 7 Relationship between the flow rate of the solution and mass loss of a specimen chilled by a peltier element after a 20 h test in a solution at 10°C and 30°C.

3.4 カソード分極の影響

カソード分極の影響を明らかにするために、試験片を

冷却しないでカソード分極させ、10℃の試験液を0.32 L/minで流して腐食試験を行った。-1,000, -1,100, -1,200 mVにカソード分極させて流動試験を行った後の試験片の質量損失をFig. 8に示す。比較のため、分極をさせなかった試験片の質量損失を同図に示す。試験片の腐食電位は試験終了時に-852 mVであった。カソード分極させた試験片の腐食は大きく、-1,000 mVで最大値を示し、分極させなかった試験片の10倍以上の質量損失を示した。

液温度を10~30℃まで変化させ、-1,000 mVにカソード分極させた場合の質量損失をFig. 9に示す。試験液を0.32 L/minで流して腐食試験を行った。比較のためFig. 4に示したカソード分極させなかった場合の質量損失の結果を同図に示す。

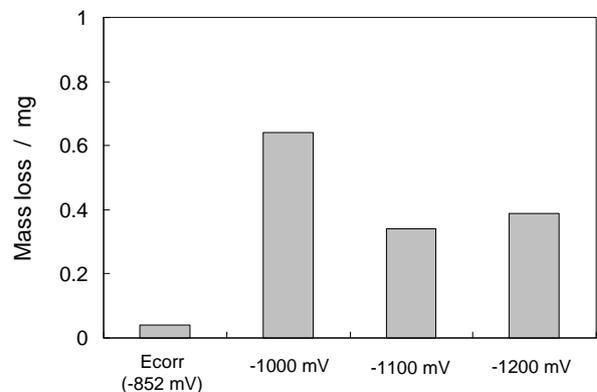


Fig. 8 Mass loss of a specimen polarized cathodically without chilling under a flowing solution at a flow rate of 0.32 L min⁻¹ at 10°C.

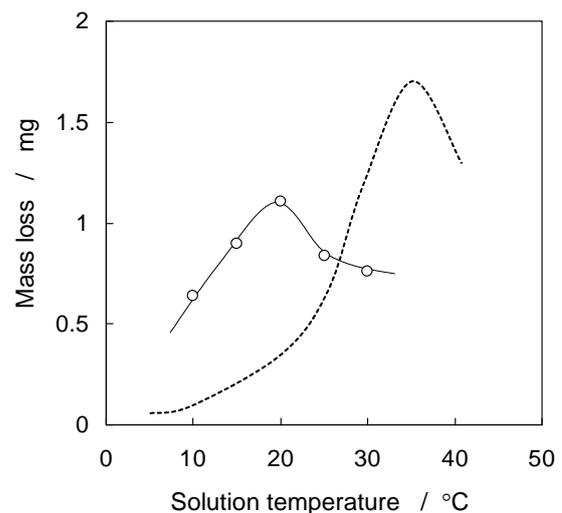


Fig. 9 Relationship between solution temperature and mass loss of a specimen polarized cathodically at -1000 mV vs. Ag/AgCl without chilling under a flowing solution at a flow rate of 0.32 L min⁻¹. Dotted line is for a non-polarized specimen, as shown in figure 4.

低い温度においてカソード分極させた試験片では質量損失が大きくなり、20°Cで最大値を示した。カソード分極させた場合とさせなかった場合を比較すると、25°C以下ではカソード分極させた場合の方が大きくなった。20°Cにおいて質量損失が最大値を示した理由については、Fig. 6 および Fig. 7 に示す10°Cと30°Cの表面状態の違いからすると、表面に形成される不動態皮膜が関連していると思われる。不動態皮膜は低温ではカソード分極下では形成されにくく、結果として分極された試験片の質量損失は増加したものと推測される。一方、30°Cで分極された試験片については、皮膜は既に流れにおける乱れによって剥離されているため、質量損失が増加しなかったものと思われる。

低温においてカソード分極させた試験片の表面に形成される皮膜の状態を調べるために次の試験を行った。表面電位を-1,000 mV に保持し、1時間流動試験をした後にアノード側に分極曲線の測定を行い、不動態域の確認を行った。20°Cの液を0.32 L/min で流動させカソード分極させた後にアノード側に測定を行った結果を Fig. 10 に示す。

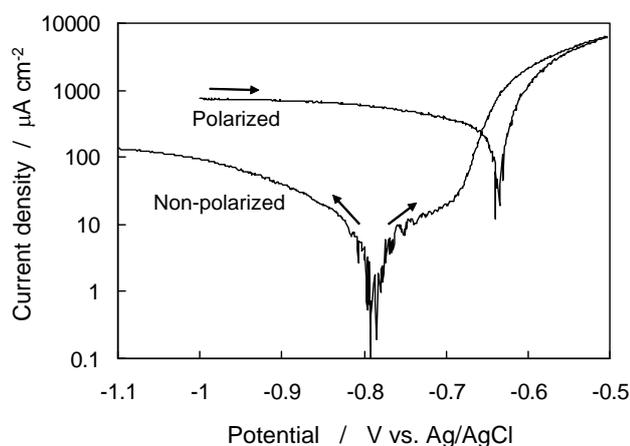


Fig. 10 Polarization curve measured after exposing a specimen polarized at -1000 mV vs. Ag/AgCl to a flowing solution at 20°C at a flow rate of 0.32 L min⁻¹ for 1 h. Polarization curve for a non-polarized specimen is shown as a reference.

参考にカソード分極させなかった試験片の分極曲線を同図に示す。カソード分極させなかった場合にはアノード分極曲線に不動態域が確認されたが、カソード分極させた試験片では不動態域は確認されなかった。これより、低温でカソード分極させた試験片の表面には不動態皮膜は形成されにくいことが確認された。これらの曲線を比較すると、カソード分極された試験片のカソード電流は大きくな

った。これはカソード分極によって、不動態皮膜が形成されにくいため、試験片表面ではアノード反応だけでなく、カソード反応も加速されることを示している。

これらの結果から流動海水中で氷点近くになる場合、アルミニウム合金のカソード防食は有効でないばかりでなく、むしろ腐食を加速される。海水環境下において低温でカソード防食が適用される場合には、不動態皮膜の特徴はアルミニウム合金の成分と液中におけるイオンの種類に依存するため、操作条件を十分考慮して決定する必要がある。

4. 結論

ペルチェ素子を用いた試験片冷却型すき間噴流法試験装置を新たに開発し、海水流動下におけるアルミニウム合金の腐食について検討を行い、以下の知見が得られた。

- (1) 本試験装置におけるペルチェ素子による冷却効果は使用している試験液の温度より5°C低い試験液で腐食挙動と見かけ上、同じ挙動を示した。また、試験片冷却による異常腐食は観察されなかった。
- (2) 試験液の温度が低くなると、試験片の腐食量は小さくなった。これは低い温度では優れた不動態皮膜が形成されるためである。
- (3) 30°Cの海水流動下では、流速が高くなるにつれてアルミニウム合金の腐食速度は増加し、皮膜の剥離速度が確認された。従って、30°Cで生じる腐食はエロージョン-コロージョンである。液の温度が低下すると、腐食速度は急激に減少し、腐食量は流動の影響を受けない。
- (4) 試験片を-1,000 mV にカソード分極させて流動腐食試験を行った場合、液温が25°C以下では腐食が加速される。これはカソード分極によって不動態皮膜が形成されないためである。

5. 今後の課題

- (1) アルミニウム合金の表面に形成される不動態皮膜の構造および機械的性質を調べる。
- (2) 50°C以上におけるアルミニウム合金のエロージョン-コロージョン挙動を明らかにする。

文献

- 1) M. Matsumura, Y. Oka, S. Okumoto, H. Furuya: *ASTM STP 866*, 358 (1985).

- 2) W. Vedder, D.A. Vermilyea: *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 561 (1969).
- 3) G.W. Akimow: *Tr. of Central Aero-Hydrogy. Inst.*, **70**, 1 (1931).
- 4) P. Brenner: *Z. Metallk.*, **29**, 334 (1937).
- 5) W. Geller: *Z. Metallk.*, **31**, 365 (1939).
- 6) H. Kostron: *Aluminium*, **23**, 195 (1941).
- 7) F.C. Althof, S. Rastock, *Korrosion und Metallschutz*, **16**, 217 (1940).
- 8) W. Bungardt: *Z. Metallk.*, **32**, 363 (1949).
- 9) G. Ito: *Journal of Japan Institute of Light Metals*, **4**, 91 (1954).
- 10) B.C. Syrett: *Corrosion*, **32**, 242 (1976).

No. 0619

Erosion-Corrosion of Aluminum Alloys in Sea Water Environment

Akihiro Yabuki

Graduate School of Engineering, Hiroshima University

Summary

Aluminum alloys are used as heat exchangers in air separation plants that are operated at cryogenic temperature, including ethylene plants, liquefaction gas plants and gas vaporization plants, because of their excellent mechanical properties at lower temperature, high heat transfer properties and economical performance. Damage by corrosion is not apparent in an air separation plant, since the fluid processed in the plant is relatively clean. Heat sources such as air, hot water and seawater are used in a gas vaporization plant depending on the environment and the scale of the plant. Seawater is used as a heat source in a large-scale gas vaporization plant in close proximity to the coast, and corrosion that occurs on the surface of the seawater side of the heat exchanger in the plant must be prevented.

A new type of jet-in-slit testing apparatus for a specimen chilled by a peltier element was developed, and corrosion tests and polarization measurements were carried out at various temperatures in artificial seawater under flowing conditions. The effect of chilling the specimen on corrosion was investigated. The surface appearance and cross-sectional profiles of a specimen after the test were observed and corrosion tests at various flow velocities were conducted to define the type of corrosion that occurs. Corrosion tests on a cathodically polarized specimen were conducted under flowing seawater at various temperatures to evaluate the effect of cathodic prevention.

The following results were obtained. The effect of chilling by the peltier element was apparently the same as the corrosion behavior in a solution 5°C lower than the temperature of the solution in this apparatus. No unusual corrosion by chilling the specimen was found. As the temperature of the solution became lower, corrosion damage to the specimen decreased. This was caused by the formation of an excellent passive film against corrosion at lower temperatures. Corrosion damage to an aluminum alloy increased with increasing flow velocity of seawater at 30°C, and a breakaway velocity was recognized, therefore, damage occurring at 30°C is "Erosion-corrosion". The extent of corrosion damage at lower temperatures was very low, and it was not affected by flow. A corrosion test of a specimen polarized at -1000 mV was carried out under flowing seawater, and the corrosion was accelerated at temperatures below 25°C. This is because a passive film could not be formed on a specimen by cathodic polarization.